

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-244044

(43)Date of publication of application : 24.09.1996

(51)Int.Cl.

B29C 39/02
B29C 39/26
// B29K 75:00
B29K 83:00

(21)Application number : 07-078408

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 10.03.1995

(72)Inventor : NAKAMURA SHOHEI

ANAI KOJI

ASADA HIROSHI

(54) PRODUCTION OF DUPLICATED MODEL USING PHOTOSENSITIVE RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a duplicated model having high hardness and generating no crack at the time of the cutting by a nipper by short-time light irradiation by producing a mold using ultraviolet pervious silicone rubber based on a master mold and injecting a photosensitive resin compsn. containing specific essential components and having specific viscosity into the mold to irradiate the same with ultraviolet rays.

CONSTITUTION: A photosensitive resin compsn. is prepared by using 100 pts.wt. of unsaturated polyurethane with a number average mol.wt. of 800-9000 having an ethylenic unsaturated bond in its molecule, 10-60 pts.wt.% of at least one of N-substituted acrylamide and N-substituted or non-substituted methacrylamide, 40-100 pts.wt. of at least one kind of an ethylenic unsaturated compd. having no amide group in its molecule and a 0.1-10% by wt. of the total photosensitive resin of a photopolymerization initiator as essential components and used under a condition such that viscosity at 20° C is 120P or less to obtain a duplicated product high in hardness and toughness.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-244044

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 9 月 24 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 39/02		7726-4F	B 2 9 C 39/02	
39/26		7726-4F	39/26	
// B 2 9 K 75:00				
83:00				

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-78408

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 3 月 10 日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

(72) 発明者 中村 庄平

静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 穴井 浩司

静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 浅田 晋

静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 野崎 鏡也

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂を用いた複製モデルの作製方法

(57) 【要約】

【構成】 マスターモデルを基に紫外線透過性シリコーンゴムにより型を作製し、この型の中に感光性樹脂組成物を注入し紫外線を照射することによって複製モデルを作製する方法において、感光性樹脂として特定の不飽和ポリウレタンアミド基を有するエチレン性不飽和化合物、アミド基を有さないエチレン性不飽和化合物、光重合開始剤を必須成分とするものを用いる。

【効果】 短時間の光照射で、高硬度且つニツパでの切断時ヒビ割れの生じない複製モデルを作製することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 マスターモデルを基に紫外線透過性シリコンゴムにより型を作製し、その型の中に感光性樹脂組成物を注入し紫外線を照射することによって複製モデルを作製する方法において、感光性樹脂組成物として

(1) 分子内にエチレン性不飽和結合を有する数平均分子量 800～9000 の不飽和ポリウレタン 100 重量部

(2) N 置換アクリルアミド、非置換または N 置換メタクリルアミドの中から選ばれた少なくとも一種の化合物 10～60 重量部

(3) 分子中にアミド基を有さないエチレン性不飽和化合物の少なくとも一種 40～100 重量部

(4) 感光性樹脂全重量に対して 0.1～10 重量% の光重合開始剤

を必須成分とし、且つ 20℃における粘度が 120P 以下である感光性樹脂組成物を用いることを特徴とする複製モデルの作製方法。

【請求項 2】 感光性樹脂組成物の成分 (3) の分子内にアミド基を有さないエチレン性不飽和化合物の少なくとも一種が、分子内に芳香族環と 2 個以上のエチレン性不飽和基を有し、分子量が 250～800 である多官能エチレン性不飽和化合物であることを特徴とする感光性樹脂組成物を用いる請求項 1 記載の複製モデルの作製方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は感光性樹脂組成物を用いて注型により複製モデルを作製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 試作品の成型や多品種少量生産のための複製モデルは、従来マスターモデルからシリコンゴムの型を取り、真空中でこの型の中に熱硬化性の樹脂を注入し、ついで加温硬化させることで行われてきた。しかし、熱硬化性の樹脂は通常二液タイプであり、二液を混合すると硬化開始までの時間が短いため、その後のシリコン型への注入作業を短時間でこなすことが出来ず、しかも注意していても場合によっては注入操作中に硬化が始まって不良品を生じることがあるという問題があった。更に、混合や注型に使用する容器を樹脂が硬化しないうちにその都度洗浄する必要があるため煩雑である上に、この方法では熱硬化に 2 時間程度の長時間を要し、一日に複製できる数が数個に限られてしまうという難点もあった。

【0003】 一方、特開昭 58-80587 号公報明細書には、透明なシリコンゴムなどの型に一液タイプである紫外線で硬化する注型用合成樹脂を注入して減圧下で紫外線を照射することで時計用プラスチックケースを複製する方法が示されている。そして紫外線で硬化する樹脂としてはスピラン樹脂などの注型用合成樹脂に増感

剤としてベンゾフェノンを入れたものや反応促進剤入り不飽和ポリエステル樹脂などが使用されており、硬化に要する時間は 20～30 分程度であると記されている。

【0004】 又、特開平 3-114711 号公報明細書には、透明シリコンゴム型に感光性樹脂を注入し紫外線照射により硬化させる方法において、使用する感光性樹脂としてビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物のジアクリレートとフェニルグリシジルエーテルのアクリル酸エステルとの混合物に光重合開始剤を添加してなるものが提案されている。この感光性樹脂の粘度は 8～14 ポイズ程度と低く、光硬化に要する時間も数分以内であると説明されている。しかし、これらの感光性樹脂硬化物は靱性に乏しく、樹脂注入部などの余分に硬化した部分を切断除去する際、複製品にヒビ割れを生じるという問題を有していた。

【0005】 また、注型に用いる感光性樹脂には型の隅々まで樹脂が行き渡り易いように低粘度であることが必要であり、更に、注型によって得られる複製品の硬度としては 20℃のショアー D 硬度が少なくとも 75 度以上、多くの場合 80 度以上であることが要求される。その一方で樹脂注入口部分の硬化物など余分な硬化物をニッパなどで切断してもヒビ割れを起こさない程度の靱性が同時に要求されるが、従来これらを両立するものはなく、感光性樹脂を用いる注型が実用的に使用され普及する上で障害となっていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、マスターモデルを基に紫外線透過性シリコンゴムにより型を作製し、この型の中に感光性樹脂組成物を注入し紫外線を照射することによって複製モデルを作製する方法において、高硬度でかつ靱性の高い複製品を与える感光性樹脂組成物を提供することを課題とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題は、感光性樹脂組成物として

(1) 分子内にエチレン性不飽和結合を有する数平均分子量 800～9000 の不飽和ポリウレタン 100 重量部

(2) N 置換アクリルアミド、N 置換または非置換メタクリルアミドの中から選ばれた少なくとも一種の化合物 10～60 重量部

(3) 分子内にアミド基を有さないエチレン性不飽和化合物の少なくとも一種 40～100 重量部

(4) 感光性樹脂全重量に対して 0.1～10 重量% の光重合開始剤

を必須成分とし、且つ 20℃における粘度が 120P 以下である感光性樹脂組成物を用いることで解決できることを見出し本発明を完成した。

【0008】 以下本発明を詳細に説明する。本発明で用いられる不飽和ポリウレタンはジオール化合物、ジイソ

シアネート化合物、水酸基またはイソシアネート基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物とを反応させることで得ることができる。一般的にはジオール化合物とジイソシアネート化合物とを反応させ両末端がイソシアネート基または水酸基のポリマーとし、これに水酸基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物またはイソシアネート基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物を反応させることで得られる。

【0009】両末端イソシアネート基のポリウレタンポリマーをまず合成し、これに水酸基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物を反応させる方法においては、水酸基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物は、両末端にイソシアネート基を有するポリウレタンポリマーとの反応を容易にし、副反応を抑えて短時間で反応を終了させるために、イソシアネート基の数に対して水酸基の数が過剰になるように添加して反応させるのが好ましい。通常2～5倍程度過剰に添加することが行なわれる。したがって、得られるものはプレポリマーと過剰の水酸基含有エチレン性不飽和化合物との混合物となる。

【0010】両末端水酸基のポリウレタンポリマーをまず合成し、これにイソシアネート基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物を反応させる方法においては、イソシアネート基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物は、ポリウレタンポリマーの水酸基の数と同じかあるいは少ない範囲で添加されるのが一般的であるが、この場合攪拌し易くし副反応を抑えるために、ウレタン化反応に関与しない成分を希釈剤として用い反応系の粘度を下げるのが好ましい。イソシアネート基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物を過剰に添加する場合は、反応終了後水酸基などの活性水素を有する化合物を加えてイソシアネート基をなくすことが必要である。

【0011】ジオール化合物としては一分子中に水酸基を2個有する化合物、例えばポリプロピレングリコールアジペートジオール、ポリネオペンチルグリコールアジペートジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリバレロラクトンジオールなどのポリエステルジオールや、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルジオールなどを例として挙げることができる。ジオール化合物の分子量は通常400～2000程度のものが使用されるが、より強靱なものを得るという観点からは500～1000程度の分子量のものをを用いるのが好ましい。

【0012】ジイソシアネート化合物としてはイソシアネート基を2個有する化合物、例えばトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどを挙げることができる。これらの中では粘度をさほど高めず、硬く靱性のあるものが得られ易いという点でトリレ

ンジイソシアネートが好ましい。

【0013】水酸基とエチレン性不飽和基を同時に有する化合物としては、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、Nメチロールアクリルアミド、ポリオキシプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノメタクリレートなどを例として挙げることができる。これらの中では硬度と靱性の観点からヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートが好ましく、より硬度の高いものが得られるヒドロキシプロピルメタクリレートが最も好ましい。

【0014】イソシアネート基とエチレン性不飽和基を同時に有する化合物としては例えば水酸基とエチレン性不飽和基を同時に有する化合物にジイソシアネート化合物を1対1で付加させることにより得られたものなどを挙げることができる。

【0015】本発明で使用される不飽和ポリウレタンのポリスチレンを標準とするGPC測定によって求められる数平均分子量は800～9000であることが望ましい。分子量が小さいほど得られる感光性樹脂組成物の粘度を低くできるという利点を有するものの、分子量がこれ以上小さくなると硬化物は硬く脆くなって靱性がなくなり、複製品の不要部分を切断除去する際にヒビ割れを生じ易くなるので好ましくない。分子量が大きいと硬化物の靱性は確保し易いものの、これ以上大きいと得られる感光性樹脂組成物の粘度が高くなり注型工程で型の隅々まで感光性樹脂を行き渡らせるのが難しくなるのに加えて、得られる硬化物が軟らかくなるほど複製品の特性として好ましくない面が出てくる。

【0016】本発明では硬度、耐熱性を高めるため必須成分としてN置換アクリルアミド、メタクリルアミド、N置換メタクリルアミドの中から選ばれた少なくとも一種の化合物が使用される。N置換アクリルアミドとしてはN-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-(2-メトキシエチル)アクリルアミドなどを、またN置換メタクリルアミドとしてはN,N-ジメチルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなどを例として挙げることができる。これらの中では靱性をさほど下げずに硬度、耐熱性を高めるという観点ではN-メチロールアクリルアミド、メタクリルアミドが好適であり、硬度、耐熱性をさほど下げずに靱性を高めるという観点からはジアセトンアクリルアミドが好適である。

【0017】上記のようなN置換アクリルアミド、メタクリルアミド、N置換メタクリルアミド類は室温で固体状のものが多く、単独ではプレポリマーへの溶解がしにくく溶解可能量に限界のある場合が多い。また溶解できてもこれらを用いて得られる組成物は高粘度となり注型操作が難しくなる。このような欠点を克服するために、分子内にアミド基を有さないエチレン性不飽和化合物を

合わせて用いる必要がある。

【0018】得られる感光性樹脂組成物の粘度を下げるという観点では、分子内にアミド基を有さないエチレン性不飽和化合物として20℃で液体状のエチレン性不飽和化合物を使用するのが好ましい。このようなエチレン性不飽和化合物としては、ヒドロキシエチルメタクリレート及びアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート及びアクリレートなどのヒドロキシアルキルメタクリレート及びアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート及びジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート及びジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート及びジアクリレートなどのポリオキシエチレングリコールのジメタクリレートやジアクリレート、

【0019】プロピレングリコールジメタクリレート及びジアクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート及びジアクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート及びジアクリレートなどのポリオキシプロピレングリコールのジメタクリレートやジアクリレート、ブタンジオールジメタクリレート及びジアクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート及びジアクリレート、ノナンジオールジメタクリレート及びジアクリ

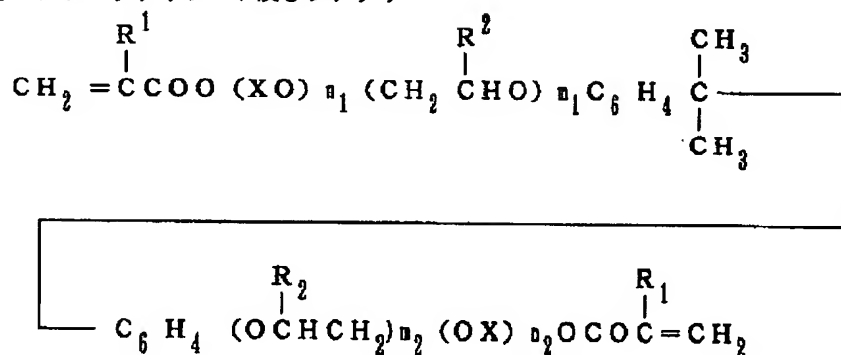
レートなどのアルカンジオールのジメタクリレートやジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートやトリアクリレート、などを例として挙げることができる。

【0020】これらの中で粘度低減効果が大きく、強伸度物性や硬度などを高める効果を有するという観点から、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどが好ましく、更に耐水性や靱性を加味するとヒドロキシプロピルメタクリレートが特に好適である。また靱性を保ったまま硬度、耐熱性を更に高めるという観点では分子内にアミド基を有さないエチレン性不飽和化合物の一部として、分子内に芳香族環と2個以上のエチレン性不飽和基を有する分子量250～800のエチレン性不飽和化合物を用いるのが好ましい。

【0021】分子内に芳香族環と2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物としては下記一般式で現されるようなビスフェノールA骨格を有するジアクリレートやジメタクリレートを例示できる。

【0022】

【化1】



R_1, R_2 : 各々独立にHまたは CH_3

$\text{X} : -\text{CH}_2 \text{CH}(\text{OH}) \text{CH}_2-$

n_1, n_2 : 0または1

m_1, m_2 : 0または1～4の整数

【0023】このような化合物は、ビスフェノールAにエチレンオキシドやプロピレンオキシドなどを付加させ、ついでアクリル酸やメタクリル酸、あるいはグリシジルメタクリレートなどのエポキシ基とエチレン性不飽和基を同時に有する化合物などと反応させて得られる。硬度が高く且つ靱性に優れたものを与えるという観点で

は、上記一般式中の R_2 がメチル基で、 n_1, n_2 がそれぞれ1であるものが最も優れている。

【0024】この他にも分子内に芳香族環と2個以上のエチレン性不飽和基とを同時に有する化合物としてはフタル酸を水酸基とエチレン性不飽和基を同時に有する化合物でジエステル化したものなどを例示できる。しか

し、このような化合物を感光性樹脂組成物に添加すると粘度が高くなるので、その添加量は分子内にアミド基を有さないエチレン性不飽和化合物の内 50 重量%以下に抑えることが望ましい。好ましくは 5～35 重量%、より好ましくは 10～30 重量%の範囲である。

【0025】本発明において使用される (1) 不飽和ポリウレタン、(2) N置換アクリルアミド、N置換または非置換メタクリルアミド、(3) アミド基を有さないエチレン性不飽和化合物の配合割合は、(1) 不飽和ポリウレタン 100 重量部に対して、(2) N置換アクリルアミド、N置換または非置換メタクリルアミドから選ばれた少なくとも一種の化合物は 10～60 重量部、

(3) アミド基を有さないエチレン性不飽和化合物の少なくとも一種の化合物は 40～100 重量部の範囲で配合されることが望ましい。ただし、不飽和ポリウレタンの合成において過剰に添加された水酸基とエチレン性不飽和結合とを同時に含有する化合物などは、アミド基を有さないエチレン性不飽和化合物の一部として扱う。

【0026】(2) のアミド類がこれより少ないと耐熱性、硬度アップに関する硬化が小さくなるし、逆に多過ぎると得られる感光性樹脂の粘度が高くなり過ぎたり靱性を損なうことがあるので好ましくない。(3) のアミド基を有さないエチレン性不飽和化合物は (1) の不飽和ポリウレタン 100 重量部に対して 40～100 重量部の範囲で使用される。これより少ないと得られる感光性樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎて注型操作において感光性樹脂を型の隅々まで入れることが難しくなる。また多過ぎると硬化収縮が大きくなり、得られる複製物の寸法精度が悪化するので好ましくない。

【0027】本発明で使用される光重合開始剤は 300～400nm の波長の紫外線を吸収して重合を開始させる能力を有するもので、公知のものを使用できる。例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、 α -メチロールベンゾインメチルエーテル、 α -メトキシベンゾインメチルエーテル、 α -エトキシベンゾインエチルエーテルなどのベンゾイン誘導体や、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-ベンジル-1-ジメチルアミノプロピル-p-モルフォリノフェニルケトンなどを例として挙げることができる。これらの中では α -メトキシベンゾインメチルエーテルや α -エトキシベンゾインエチルエーテルが硬化速度が大きく肉厚の大きいものまで硬化できるという点で特に好適である。

【0028】光重合開始剤の配合量は重合開始有効量であれば良いが、通常感光性樹脂組成物の全量に対して 0.1～10 重量%の範囲で使用される。これより少ないと光開始効率が悪くなり、特にシリコンゴムと接触する面での硬化が悪くなり複製品の表面に粘着性が残ることもあるので好ましくない。逆に多過ぎるとそれ自身

の紫外線吸収が大きくなるために肉厚の大きいものを硬化させにくくなる上に、硬化物の機械的物性が低下するので好ましくない。好ましい範囲は 1～4 重量%であり、より好ましくは 1.5～3 重量%である。

【0029】この他に、感光性樹脂の製造時あるいは貯蔵時の安定性を確保するために公知の熱重合禁止剤などの安定剤を加えることができる。このような安定剤の例としては、p-メトキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールなどを挙げることができる。更に、必要に応じて離型剤、紫外線吸収剤、染料、可塑剤、その他添加剤を含有していても良い。

【0030】作業途中で混入した気泡が抜け易く、またシリコンゴム型の隅々にまで行き渡り易くするためには感光性樹脂の粘度は 20℃で 120P 以下、好ましくは 100P 以下であることが望ましい。感光性樹脂の粘度はエチレン性不飽和化合物、特に液状エチレン性不飽和化合物の配合比率を高めることで下げることができる。液状エチレン性不飽和化合物の中でも分子量の小さいものは特に粘度を下げる効果大きい。また液状の可塑剤類、例えばシリコンオイルなどを他の特性にさほど影響を及ぼさない範囲で添加することも粘度を下げるのに有効である。

【0031】また、感光性樹脂の粘度が高い場合には注型をする際の感光性樹脂温度を高めることで使用時の粘度を下げることもできるが、温度によっては変質や複製品の寸法精度の悪化を引き起こすことがあり、このようなことが起こらない温度範囲で使用する必要がある。

【0032】本発明において型として使用されるシリコンゴムは紫外線を透過する性質を有するものであれば良く、通常は市販の室温硬化性の RTV 透明シリコンゴムが用いられるが、半透明シリコンゴムであっても注型用感光性樹脂の硬化に必要な程度の紫外線を透過するものであれば使用できる。シリコンゴムの硬化機構による分類では付加型と縮合型とがあるが、縮合型のもものは縮合時に生じる低分子量化合物が系外へ出ていく時に収縮するため寸法精度の点で好ましくなく、そのようなことのない付加型のものが適している。

【0033】光硬化に用いられる光源は 300～400nm の波長の光を発するものであれば良く、紫外線蛍光灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、太陽光など感光性樹脂を硬化させるのに通常用いられているものを使用することができる。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なおプレポリマー分子量の測定は次の方法により行った。ポリスチレンを標準とする GPC 分析により測定。

GPC：東ソー株式会社製 HLC-8020

カラム：東ソー株式会社製 TSK GEL GMHXL (7.6mmφ×300mm) 2本

試料：0.5重量%テトラヒドロフラン溶液

流量：1ml/min

標準ポリスチレン：東ソー株式会社製

【0035】実施例1

幅5mm、長さ10cm、厚さ2mmのABSでできた板をマスターとして、厚さ10mmのMMA樹脂板を組み合わせて作製した。内側縦6cm、横10cm、高さ20cmの箱の中央部に直径5mmの丸棒を支柱としてセットし、あらかじめ真空中で脱泡した室温硬化タイプの透明シリコンゴムGT-9000（蛇の目マシン工業製）を流し込み、40℃で一晩放置して硬化させた。マスターの長手方向に沿ってシリコン層を切開することで2つに切り分け、中からABS製マスターを取り出して注型用型を得た。

【0036】2Lのセパラブルフラスコに分子量500のポリカプロラクトンジオール1000gを仕込み、これにトリレンジイソシアネート410gを加えてウレタン化反応をさせ両末端がイソシアネート基であるポリマーを得た。次いで2-ヒドロキシプロピルメタクリレート410g（内307gは希釈モノマーとしての過剰添加分）を加えてポリマーのイソシアネート基と反応させ、両末端にメタクリレート基を有する数平均分子量約8000のウレタンプレポリマー（PP-A）を得た。このプレポリマー120g（希釈モノマーとしての2-ヒドロキシプロピルメタクリレート20gを含む）、N-メチロールアクリルアミド20g、メタクリルアミド20g、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート40g、 α -メトキシベンゾイルメチルエーテル5g、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール0.2gを混合して20℃における粘度が80Pである感光性樹脂組成物を得た。

【0037】あらかじめ40℃に加温したこの感光性樹脂組成物を減圧下で攪拌脱泡したのち、前述した透明シリコンゴムの型の中に注ぎ込み、次いで360nmに中心波長を有する紫外線蛍光灯からの4mW/cm²の強さの紫外線を5分間照射した。その後、型を開いて感光性樹脂硬化物からなる複製シートを取り出した。このシートの20℃における硬さはショアーD硬度で82度であり、またシートをニッパで切断してもヒビ割れが生じるようなことはなかった。

【0038】比較例1

ビスフェノールAの2つの水酸基にエチレンオキドを合計4モル付加し、更にアクリル酸でエステル化したジ

アクリレート化合物（日本化薬製Kayarad R551）70g、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート（共栄社油脂製エポキシエステルM-600A）30g、1-ベンジル-1-ジメチルアミノプロピル-*p*-モルフォリノケトン（チバガイギー社製CGI-369）2gを混合して感光性樹脂組成物を得た。実施例1と同様にして得たシリコンゴム型にこの感光性樹脂を注ぎ込み、実施例1と同様にして紫外線照射を行ない複製シートを得た。このものの硬さはショアーD硬度で83度であったが、ニッパを用いて切断するために1mm程度の切り込みを入れようとしただけでヒビ割れを起こしてしまった。

【0039】実施例2

分子量800のネオペンチルグリコールアジベートジオール800g、トリレンジイソシアネート261gを反応させて両末端にイソシアネート基を有するポリマーとし、次いで2-ヒドロキシエチルメタクリレート520g（内390gは希釈モノマーとしての過剰添加分）を加えて反応させ両末端にメタクリレート基を有する数平均分子量約4700のウレタンプレポリマー（PP-B）を得た。このプレポリマー128g（内28gの希釈モノマー、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを含む）、ジアセトンアクリルアミド10g、N-メチロールアクリルアミド30g、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート40g、トリメチロールプロパントリメタクリレート5g、 α -メトキシベンゾインメチルエーテル3.5g、*p*-メトキシフェノール0.15gを混合して20℃における粘度が50Pである感光性樹脂組成物を得た。この感光性樹脂を用いて実施例1と同様にして複製シートを作製した。このシートの硬さはショアーD硬度で80度であった。また、このシートをニッパで切断したところヒビ割れを起こすことなく切り取ることができた。

【0040】実施例3～6

実施例1の感光性樹脂組成物におけるエチレン性不飽和化合物を種々変えた組成物を用いて、実施例1と同様にして透明シリコン型内への注入、紫外線照射による硬化を行ない、複製品シートを得た。得られた各シートの硬度測定とニッパで切断した際のヒビ割れの有無について評価を行なった。

【0041】

【表1】

【重量比】

	例 3	例 4	例 5	例 6
プレポリマー (PP-A)	120	120	120	120
〔内純プレポリマー〕	〔 100〕	〔 100〕	〔 100〕	〔 100〕
〔内過剰モノマー〕	〔 20〕	〔 20〕	〔 20〕	〔 20〕
メタクリルアミド	—	20	15	17
D A c A A m	—	37	27.5	—
N-M A A m	23	—	—	31
2-H P M A	67	67	45	63
P B G M A	67	33	25	28
粘 度 [P]	110	60	100	120
ニッパ切断時のヒビ割れ	なし	なし	なし	なし
硬 度 [ショア-D]	81	83	80	80

D A c A A m : ジアセトンアクリルアミド

N-M A A m : N-メチロールアクリルアミド

2-H P M A : 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート

P B G M A : ポリオキシプロピレン化ビスフェノール-Aグリシジル
エーテル重合体-メタクリル酸付加物 (共栄社化学
株式会社製 商品名エポキシエステル3002M)

【0042】 実施例7~14
ジオール化合物とジイソシアネート化合物の比率を表2
のように変えて、実施例1と同様にして種々のプレポリ

マーを得た。
【0043】
【表2】

【重量比】

プレポリマー	PP-C	PP-D	PP-E	PP-F	PP-G	PP-H	PP-I
ポリカプロラクトンジオール (分子量500)	639	753	539	680	746	763	692
ポリプロピレングリコール (分子量950)	113	125	375	450	129	125	450
トリレンジイソシアネート	374	373	342	371	—	—	358
キシリレンジイソシアネート	—	—	—	—	401	—	—
ヘキサメチレンジ イソシアネートクリレート	—	—	—	—	—	363	—
2-ヒドロキシ プロピルメタクリレート	646	575	571	345	588	575	236
プレポリマー分子量	1800	3000	3000	5800	3000	3000	8700

【0044】得られたプレポリマーを用いて表3に示す感光性樹脂組成物を調製し、実施例1と同様にして硬化物硬度とニッパを用いての切断時のヒビ割れ発生の有無

について評価を行なった。

【0045】

【表3】

〔重量比〕

	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14
プレポリマー	PP-C	PP-C	PP-E	PP-F	PP-D	PP-G	PP-H	PP-I
	132	132	131	116	131	131	131	110
〔内純プレポリマー〕	〔 100〕	〔 100〕	〔 100〕	〔 100〕	〔 100〕	〔 100〕	〔 100〕	〔 100〕
〔内希釈モノマー〕	〔 32〕	〔 32〕	〔 31〕	〔 16〕	〔 31〕	〔 31〕	〔 31〕	〔 10〕
メタクリルアミド	13	11	13	—	13	13	13	—
DAcAAm	—	—	—	26	—	—	—	—
N-MAAm	24	13	24	—	24	24	24	23
2-HPMA	33	11	34	91	34	34	34	77
PBGMA	22	14	—	—	28	28	28	67
粘 度〔P〕	80	90	40	60	80	45	40	110
ニッパ切断 時のヒビ割れ	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
硬度〔 Shore-D〕	83	85	82	83	83	81	78	81

DAcAAm : ジアセトンアクリルアミド

N-MAAm : N-メチロールアクリルアミド

2-HPMA : 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート

PBGMA : ポリオキシプロピレン化ビスフェノール-Aグリシジルエーテル重合合物-メタクリル

酸付加物 (共栄社化学株式会社製 商品名エポキシエステル3002M)

【0046】

【発明の効果】本発明には短時間の光照射で、高硬度且

つニッパでの切断時ヒビ割れの生じない複製モデルを作製することができるという効果がある。